

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10001359

PUBLICATION DATE : 06-01-98

APPLICATION DATE : 11-06-96

APPLICATION NUMBER : 08149413

APPLICANT : CHICHIBU ONODA CEMENT CORP;

INVENTOR : MISAKI NORIHIKO;

INT.CL. : C04B 35/16

TITLE : OXIDE CERAMICS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain oxide ceramics excellent in thermal shock resistance, low heat conductivity, low thermal expandability, etc., at a low cost and to obtain oxide ceramics having satisfactory workability, denseness, etc., as secondary characteristics besides characteristics peculiar to the conventional ceramics, e.g. corrosion and heat resistances.

SOLUTION: This oxide ceramics has a compsn. consisting of, by weight, 0.2-10.0% Li_2O , 45.0-60.0% SiO_2 , 2.0-50.0% CaO and 1.0-35.0% Al_2O_3 , contains lithium aluminosilicate crystals as an essential component and further contains calcium aluminosilicate crystals and/or calcium silicate crystals.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-1359

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)IntCl⁸
C 0 4 B 35/16

識別記号 庁内整理番号

F I
C 0 4 B 35/16

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-149413

(22)出願日 平成8年(1996)6月11日

(71)出願人 000000240

秩父小野田株式会社
東京都港区西新橋二丁目14番1号

(72)発明者 和田 千春

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小
野田株式会社中央研究所内

(72)発明者 余頃 孝之

山口県小野田市大字小野田6276番地 秩父
小野田株式会社セラミックス事業本部小野
田事業場内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物セラミックス

(57)【要約】

【課題】 耐熱衝撃性、低熱伝導性、低熱膨脹性等に優れる酸化物セラミックスを、安価に提供すること。さらに二義的な特性として、耐食性、耐熱性等の従来のセラミックスが有する特長のほかにも、良好な加工性、緻密性などを併せ持つ酸化物セラミックスを提供すること。

【解決手段】 重量%で、 $0.2 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10.0$ 、 $45.0 \leq \text{SiO}_2 \leq 60.0$ 、 $2.0 \leq \text{CaO} \leq 50.0$ 、 $1.0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 35.0$ の組成を有し、リチウムアルミノシリケート結晶を必須成分とし、さらにカルシウムアルミノシリケート結晶およびカルシウムシリケート結晶からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を含む酸化物セラミックスおよびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で

$$0.2 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10.0$$

$$45.0 \leq \text{SiO}_2 \leq 60.0$$

$$2.0 \leq \text{CaO} \leq 50.0$$

$$1.0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 35.0$$

の組成を有し、リチウムアルミノシリケート結晶を必須成分とし、さらにカルシウムアルミノシリケート結晶およびカルシウムシリケート結晶からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を含有することを特徴とする酸化物セラミックス。

【請求項2】 重量%で

$$0.2 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10.0$$

$$45.0 \leq \text{SiO}_2 \leq 60.0$$

$$2.0 \leq \text{CaO} \leq 50.0$$

$$1.0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 35.0$$

の組成を有する結晶性粉末および/または非晶質粉末を、所望の形状に成形するか、あるいは溶融し鋳型内に流し込んで所望の形状に成形し、高温で熱処理することとを特徴とする酸化物セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物セラミックスに関するものであり、さらに詳しくは本発明は、耐熱衝撃性、低熱伝導性、低熱膨脹性等が必要とされる次に例示されるような用途に極めて有用である酸化物セラミックスに関するものである。さらにまた本発明は、二義的な特性として、耐食性、耐熱性等の従来のセラミックスが有する特長のほかにも、良好な加工性、緻密性等などを併せ持つ酸化物セラミックスに関するものである。

【0002】すなわち本発明の酸化物セラミックスは：

1. 耐熱衝撃性を要求される

(a) 液体He、N₂のような極低温ないしは低温環境に急激にさらされる超電導装置などに組み込まれた各種低温部品；

(b) 圧電素子や磁性材料などの各種高温熱処理治具；

(c) 電磁調理器のトッププレート材などの家電製品等の加熱機器；

【0003】2. 耐熱衝撃性と低熱伝導性を要求される

(d) ゴミ焼却炉などの各種焼却炉や化学プラントなどにおけるガス炉、重油炉、などの各種炉に用いられる炉材；

【0004】3. 耐熱衝撃性と低熱伝導性と低熱膨脹性を要求される

(e) エキシマレーザー発振装置、レーザー加工装置などの各種レーザー装置の光透過体、各種光学機器製品の光学素子、光通信用レンズ、などの製造に用いられる精密型材；

【0005】4. 低熱膨脹性を要求される

(f) エアコンの圧力センサーやハードディスク装置、

ICパッケージなどの家電製品、コンピュータなどに組み込まれるシリコン部品、カーボン部品、ガラス部品など、低熱膨脹係数を有する部品の周辺パーツ；

(g) エアースライダなどの各種精密検査測定用装置の部品；

【0006】5. 低熱膨脹性と耐食性を要求される

(h) ボイラーなどを始めとする各種高温腐食性環境における監視試験用センサーや各種の高温計測機器などに用いられる高温計器部品；

【0007】6. 低熱伝導性を要求される

(i) 半導体製造におけるウェーハブローバーなどに用いる断熱材；等に極めて有用である。

【0008】

【従来の技術】セラミックスは優れた耐熱性、耐食性を有する素材として種々の分野で利用されている。しかし、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素など、従来のセラミックスは何れも一長一短があり、一種の素材で上に述べたような種々の用途に対応出来ないのが現状である。

【0009】例えば、アルミナはICパッケージの基板を始め各種用途に用いられているが、耐熱衝撃性に劣るため、上記1. 耐熱衝撃性を要求される用途に用いることは出来ない。例えば：

【0010】(a) の低温部品である超電導コイルは-269℃の極低温He環境で使用されるが、この際、超電導線が巻きつけられるボビンに急激な温度差を受けるため、熱応力により破壊が生じるため、そこにアルミナを用いることは出来ない。これは、アルミナのもつ耐熱衝撃性が $\Delta T_c = 200^\circ\text{C}$ と僅かであり、急激な降温による熱衝撃に耐えられないためである。

【0011】(b) 圧電素子や磁性材料などの熱処理治具でも、急激な昇降温を受けるためアルミナを使用することは出来ない。例えば、ビデオヘッドを大量生産する場合、熱処理工程を必要とするが、この時、降温のスピードが問題となる。生産速度を向上させるため、炉内温度が約400℃の時点で引き出されるため、アルミナの治具では熱衝撃により必然的に破壊することとなり使用されることは稀である。

【0012】(c) 家電製品等の加熱機器として、例えば電磁調理器の場合、そのトッププレート材は電磁波コイルにより数十秒で約300℃となり、急激な加熱状態にさらされる。種々の素材の検討がなされているが、アルミナでは急速昇温に絶えず1回の使用で亀裂が生じてしまう。したがって、当然のことながら上記耐熱衝撃性が要件の一部となる2、3の用途にアルミナを用いることは出来ない。

【0013】また、アルミナは熱膨脹係数が $8 \sim 9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と大きいため、低熱膨脹を必要とする上記3、4、5などの用途に用いることは出来ない。

【0014】(e) の精密型材では、型材の熱膨脹係数

は設計段階で折込まれるが、例えば超精密レンズの製造、特に無研磨レンズの製造に当たっては、型材の熱膨脹係数は小さいほどレンズの製品精度が向上する。アルミナの熱膨脹係数は大きいので、これらの型材に使用することは出来ない。

【0015】(f)の低熱膨脹係数を有する部品の周辺パーツとして、シリコン系パーツが挙げられる。例えば、エアコン圧力風量センサの場合、アルミナシステムにシリコンが封着ガラスで接着されており、このシリコンに風が当たる際に生じるシリコンの歪みから風量が制御されているが、この際、シリコンとアルミナの熱膨脹係数の差が大きいため、圧力と温度のサイクルによりシリコンが割れセンサーとして機能しなくなることが多い。また、ガラスを封着する場合、通常400℃程度まで加熱してアルミナシステムにシリコンを接着するが、冷却過程でシリコンとアルミナの熱膨脹係数のミスマッチで剥離が生じる場合が多い。

【0016】また、IC基板材料として従来からアルミナが用いられているが、近年の高密度化、高速度化に伴い、シリコンチップ搭載時のチップとアルミナ基板間の熱膨脹係数のミスマッチがそれを阻害する要因として大きくクローズアップされてきている。

【0017】また、コンピューターのハードディスク装置においては、小型大容量化の流れが急加速しており、5.25インチから3.5インチ、2.5インチ、1.8インチさらには1.3インチへと、一方、容量は2.5インチハードディスクの場合で80メガバイトから500メガバイトへとすさまじい変貌を遂げている。この小型大容量化の流れの中で、ハードディスク基板材料の問題が顕在化して来ている。従来、基板材料としてはアルミ合金が用いられて来たが、小型化に伴う薄板化やスバックリングによる成膜時の機械的特性(高温変形など)の問題で、アルミ合金は1.8インチ以下には対応出来ない状況になりつつある。また、仮に上記問題をクリアしたとしても、アルミ合金では熱膨脹係数が大きすぎるため平坦度やフライングハイトの問題から、何れ今後の記録容量の増大に対応出来ない。こういった背景から、近年、ガラスディスク材料が、さらにそれが進化した形としてシリコン、アモルファスカarbonなどがディスク材として期待されてきている。ここで問題になるのがハードディスク間のスペーサーである。スペーサーとして一部アルミナが用いられているが、アルミナの熱膨脹係数は上述のように大きいため、例えば小型大容量化のためハードディスク上にシリコンやカーボンディスク基板を用いたとしても使用環境の温度変化に対する変形率(熱膨脹・収縮)が、これらのハードディスク基板よりも大きいのでは、こういった低熱膨脹材料を用いるメリットが損なわれ大容量化を図ることが出来なくなる。

【0018】(h)の高温計器部品として、例えばボイラーを始めとする各種高温腐食性環境中で、非破壊方式

で構造物中に生じるき裂や各種欠陥をモニターする監視センサーが挙げられる。こういった非破壊方式センサーの場合、その多くはセンサーを収納するボックスの熱膨脹係数が大きいとセンサー感度の著しい低下を招くことになる。このためアルミナは耐食性の観点からは有効であるが、熱膨脹の観点からは使用は好ましくない。また、高温での測定機器の一例として熱膨脹計が挙げられる。熱膨脹係数の測定には従来から示差型熱膨脹計が用いられており、その測定治具類(例えば、支持管、検出棒、参照材)として800℃以下の場合には石英が、800℃以上の場合アルミナが用いられている。石英は低熱膨脹であり、測定精度を高められるため用いられるが、800℃以上では耐熱性の問題のためアルミナが代用される。しかし、アルミナは熱膨脹係数が大きいため、その測定精度が従来から問題とされてきた。

【0019】また、アルミナでは上記6. 低熱伝導性を要求される用途にも不適當である。(i)の半導体製造におけるウェーハプローバーではウェーハ検査を-40~130℃の温度範囲で行うため断熱性に富む素材が要求される。アルミナの場合、熱伝導率はセラミックスの中でも比較的大きい方であり、こういった断熱性を要求する用途には向かないのが現状である。

【0020】以上、アルミナの場合について述べたが、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素などの場合も、単一素材で上記種々の用途に対応できないのは同様である。

【0021】例えば、ジルコニアは優れた断熱性を有することより、(i)の半導体用の断熱材には好適であるが、耐熱衝撃性に劣るため、(a)~(e)の用途や、熱膨脹係数が大きいため(f)~(h)には不適である。

【0022】窒化珪素や炭化珪素は、耐熱衝撃性に優れた比較的低熱膨脹であることより自動車部品を始めとして種々の用途に用いられ、あるいはその使用が期待されている。上記用途で言うならば、耐熱衝撃性の面では(b)や(d)、また熱膨脹係数も比較的小さいことより(f)、(g)などに優れた効果を発揮するものと思われる。しかし、断熱性の面で(d)、(e)、(i)などには不適である。また、非酸化物セラミックスのため、(d)や(i)のような酸化高温腐食性環境下で長期間にわたって安定に使用することは出来ない。

【0023】また、上記以外の用途にジルコニア、窒化珪素、炭化珪素を用いる場合、難削材である点が大きな障害となる。例えば、(a)の超電導コイルなどの場合、理屈上は窒化珪素を用いることは可能であるが、窒化珪素では多大の加工時間を要することとなり、工業的に使用するのは実質不可能である。この加工コストの問題は、加工度の比率の高い用途において常に発生する問題であり、これが使用に際しての大きな制約の一つとなっている。

【0024】また、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素の

場合、加工性以前の問題として、素材の原料単価が非常に高いことが問題である。このため、仮に加工度の割合が低い用途であってもよほどの高付加価値用途でなければ使用には至らない。例えば性能的には申し分無くても、上記(d)炉材のような低級用途に使用されることはまず有り得ない。

【0025】アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素など従来のセラミックス以外でも事情はほぼ同じであり、上に述べたような幅広い用途に適用できるセラミックスは見当たらない。

【0026】例えば、コーディエライト、スポジューメン、チタン酸アルミなどに代表される低熱膨脹セラミックスやマシナブルセラミックスと称される加工性に富むセラミックスがこれに当たる。低熱膨脹セラミックスは、その低熱膨脹性に起因して非常に耐熱衝撃性に優れるものであり、例えばコーディエライトは自動車排ガス浄化用のハニカム触媒などに用いられている。これは熱伝導率も比較的強く断熱性に優れるためであるが、最大の欠点は多孔質であり緻密化しない点である。このため低熱膨脹セラミックスの用途は、ごく限定されており前述の(a)～(i)の用途には使用しにくい。耐熱衝撃性と断熱性という最も要件が一致している(d)の場合でも、通常の炉材などには適用可能であるが、ゴミ焼却炉のようにプラスチック類の燃焼に伴う高温腐食性環境、各種プラントの重油炉、ガス炉などにおける水の凝縮、ボイラー中の高温蒸気環境、などでは空隙への腐食性成分の進入により劣化が著しく、長期間の使用に耐えない。さらに、耐熱衝撃性の用途で使用する場合、

(a)では機械構造物としての強度が不足、(b)では多孔質材は各種ガス成分を吸着するため、熱処理時にガス成分が放出されワークの熱処理に悪影響を及ぼすため使用できない。(c)の家電製品等の加熱機器の場合、例えば家電製品の調理機器などで吹きこぼれによる汚れが嫌われるため、性能以前の問題として、多孔質材を使用することは出来ない。これら以外でも、(e)では製品精度や型材強度が問題となり、(f)、(g)、

(i)では強度がそれぞれ問題となる。

【0027】マシナブルセラミックスの場合、これらの多くは断熱性に富み、空隙率0%の緻密質セラミックスであることより、素材からのガス放出を嫌う半導体分野などでの断熱材や各種治工具、例えば(b)や(i)の一部として用いられる。しかし、これらの大半は熱膨脹係数が大きく、耐熱衝撃性に劣るため高温用途に用いるには問題がある。例えば、マシナブルセラミックスの代名詞となっているマコールは、熱膨脹係数が室温～800℃で $12.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とアルミナより大きな膨脹特性を示す。これに対し、h-BN(窒化ホウ素)とAlN(窒化アルミ)からなる耐熱衝撃性に優れるマシナブルセラミックスも一部存在する。これらは、窒化アルミの高熱伝導率を利用した耐熱衝撃性セラミックスであ

る。したがって、これらのものは耐熱衝撃性の用途には使用できるが、断熱性の面で問題を残すものであり、

(d)、(e)、(i)には当然のことながら不向きである。また、マシナブルセラミックスは二義的特性の加工性が優れる点は好ましいが、加工性を重視する余り耐熱性が犠牲にされており、本来セラミックスの持つ特徴が中途半端な素材である。さらに、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素以上に素材の単価が高く、如何に加工コストの低減を図ることが出来ても素材が高価では、工業的レベルでの汎用材料には使用しにくく、大半はプロトタイプ試作に留まっている。

【0028】以上に述べたように、従来のセラミックスは上述の幅広い用途に用いるには何れも一長一短があり、特に、断熱性に富み尚かつ耐熱衝撃性に優れるという相反する特徴を有するセラミックス、さらには低熱膨脹係数を有するセラミックスは見当たらないのが現状である。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような従来の課題を解決し、耐熱衝撃性、低熱伝導性、低熱膨脹性等に優れる酸化物セラミックスを、安価に提供することを目的とするものである。さらにまた本発明は、二義的な特性として、耐食性、耐熱性等の従来のセラミックスが有する特長のほかにも、良好な加工性、緻密性等などを併せ持つ酸化物セラミックスを提供することを目的とするものである。とくに、耐熱衝撃性は一般にその材料のヤング率、熱膨脹係数、熱伝導率の関数で与えられ、通常熱伝導率の低いものは耐熱衝撃性に劣るわけであるが、本発明においては断熱性に富みながら耐熱衝撃性に優れるという相反する特徴を有する酸化物セラミックスを得ようとするものである。また同時に、低熱膨脹係数を有する酸化物セラミックスを得ようとするものである。

【0030】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、重量%で

$$\begin{aligned} 0.2 \leq \text{Li}_2\text{O} &\leq 10.0 \\ 45.0 \leq \text{SiO}_2 &\leq 60.0 \\ 2.0 \leq \text{CaO} &\leq 50.0 \\ 1.0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 &\leq 35.0 \end{aligned}$$

の組成を有し、リチウムアルミノシリケート結晶を必須成分とし、さらにカルシウムアルミノシリケート結晶およびカルシウムシリケート結晶からなる群から選ばれた少なくとも1種以上を含有することを特徴とする酸化物セラミックスを提供するものである。

【0031】また本発明は、重量%で

$$\begin{aligned} 0.2 \leq \text{Li}_2\text{O} &\leq 10.0 \\ 45.0 \leq \text{SiO}_2 &\leq 60.0 \\ 2.0 \leq \text{CaO} &\leq 50.0 \\ 1.0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 &\leq 35.0 \end{aligned}$$

の組成を有する結晶性粉末および／または非晶質粉末を、所望の形状に成形するか、あるいは溶融し鋳型内に流し込んで所望の形状に成形し、高温で熱処理することを特徴とする酸化物セラミックスの製造方法を提供するものである。

【0032】本発明における量的限定理由を以下に述べる。本発明により、次のイ)～ヘ)の特性を有するセラミックスを得ることが出来る。

イ) 耐熱衝撃性(限界熱衝撃温度差)が300～700℃、

ロ) 断熱性(熱伝導率)が0.001～0.005 cal/cm/sec/℃、

ハ) 熱膨脹係数が室温～1000℃の範囲で-1～+7×10⁻⁶/℃、また、二義的特性として

ニ) 緻密性がほぼ100%、

ホ) 超硬ドリルによる水中での穴あけが可能になるなど易加工性の付与、

ヘ) 1000℃の塩素雰囲気中での耐食性を有する。

【0033】しかし、各成分の含有量が本発明の下限に満たない場合、

Li₂Oの場合 : イ)、ハ)、ニ)

SiO₂の場合 : イ)、ロ)、ハ)、ニ)、ホ)、

ヘ)

CaOの場合 : ロ)、ハ)、ニ)、ホ)

Al₂O₃の場合 : イ)、ロ)、ハ)、ニ)、ホ)、

ヘ)

の作用をそれぞれ発揮しなくなる。

【0034】また、各成分の含有量が本発明の上限を越えると、

Li₂Oの場合 : ニ)

SiO₂の場合 : ニ)、ホ)

CaOの場合 : イ)、ハ)、ニ)、ヘ)

Al₂O₃の場合 : イ)、ロ)、ハ)、ニ)、ヘ)

の作用をそれぞれ発揮しなくなる。

【0035】本発明の酸化物セラミックスの組成は、好ましくは

$$0.4 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 7.1$$

$$52.2 \leq \text{SiO}_2 \leq 59.8$$

$$2.4 \leq \text{CaO} \leq 45.8$$

$$1.6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 30.7$$

がよい。

【0036】さらに好ましくは、本発明の酸化物セラミックスの組成は

$$0.7 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 6.8$$

$$52.6 \leq \text{SiO}_2 \leq 59.4$$

$$4.8 \leq \text{CaO} \leq 43.4$$

$$3.2 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 29.1$$

がよい。

【0037】これらの好ましい組成により、上記イ)～ヘ)の特性がより良好に満たされることになる。

【0038】また、本発明の酸化物セラミックスは、リチウムアルミノシリケート結晶を必須成分とし、さらにカルシウムアルミノシリケート結晶およびカルシウムシリケート結晶からなる群から選択された少なくとも1種を含有していることが必要である。1種類の結晶では、上記イ)～ヘ)の全ての要件を満たすことが出来ない。

【0039】リチウムアルミノシリケート結晶としては、LAS₂、LAS₄、LAS₆、LAS₈などが挙げられる。ここで、Lとは、Li₂Oを意味し、AとはAl₂O₃を意味し、SとはSiO₂を意味するものとする。

【0040】カルシウムアルミノシリケート結晶としては、CAS₂、C₂ASなどが挙げられる。ここでCとはCaOを意味する。

【0041】カルシウムシリケート結晶としては、CS、C₂S、C₃S、C₃S₂などが挙げられる。

【0042】なお、本発明の酸化物セラミックスは、不可避の不純物成分としてFe₂O₃、TiO₂、MnO、Na₂O、K₂O、P₂O₅などが、例えば外割りで8重量%程度含まれていても構わない。

【0043】各種結晶は、下記に示すように所定の加熱温度およびその保持時間により、所望の種類に適宜形成され得る。

【0044】本発明の酸化物セラミックスは、先で規定した組成範囲の結晶性粉末および／または非晶質粉末を所望の形状に成形し、然る後にその成形体に所定の熱処理を加えることが肝要である。あるいは、上記組成の結晶性粉末および／または非晶質粉末を溶融し、鋳型内に流し込んで成形した後、型から取り出して、然る後に高温で熱処理することが重要である。

【0045】すなわち、結晶性粉末そのものに直接熱処理を加えるか、結晶性粉末を一旦溶融し熱処理を加える、非晶質粉末そのものに直接熱処理を加えるか、非晶質粉末を一旦溶融し熱処理を加える、あるいは結晶性粉末と非晶質粉末の混合原料に直接熱処理を加えるか、この混合原料を一旦溶融し熱処理を加える、などの方法を採用することが出来る。

【0046】ここで、結晶性粉末とは、L、S、C、Aのそれぞれの単一組成および／または複数組成を含む試薬や天然原料が使用出来る。単一組成および／または複数組成を含む試薬や天然原料が入手できない場合は、単一化合物および／または複数化合物を含む試薬や天然原料を一部もしくは全部用いることもできる。また、単一組成および／または複数組成を含む試薬と、単一化合物および／または複数化合物の試薬または天然原料を組み合わせ使用しても構わない。例えば、天然鉱物原料を使用する場合、C、A、S源および／またはCAS源として灰長石、C、S源および／またはCS源としてケイ灰石、L、A、S源および／またはLAS源として葉長石などを使用しても構わない。以上の原料を成形し、その成形体に所定の熱処理を加えるか、あるいは、溶融し

鋳型内に流し込んで成形し、然る後に熱処理を行う。

【0047】非晶質粉末を用いる場合も、L、S、C、Aのそれぞれの単一および／または複数組成を含む非晶質試薬や、単一化合物および／または複数化合物を含む非晶質試薬も用いられる。また、単一化合物および／または複数化合物を含む結晶性試薬や天然結晶性原料を一旦、高温で溶融し非晶質化したものも用いられる。さらには、これらの原料を組み合わせて使用することも出来る。以上の原料を成形し、その成形体に所定の熱処理を加えるか、あるいは、溶融し鋳型内に流し込んで成形し、然る後に高温で熱処理を行う。

【0048】以上の結晶性粉末および／または非晶質粉末を用いる場合、これらは200メッシュ以下の粉末を用いて成形するのが望ましい。200メッシュを超えると、焼結体中に空隙が残存する場合がある。

【0049】また、溶融物を用いる場合、冷却によるき裂の発生を抑制するため、流し込む型を予め所定の温度に保温していることが望ましい。この温度は、以下に述べる熱処理温度との関係で適宜決定される。

【0050】熱処理の温度は、700～1300℃の範囲が好ましく、とくに非晶質粉末を含む原料を使用する場合、700～1000℃で1時間ほど一旦保持した後、さらに1100～1300℃で約1時間保持させることが好ましい。この保持温度帯は、リチウムアルミノシリケート結晶、カルシウムアルミノシリケート結晶、カルシウムシリケート結晶のどの系をどれだけ生じさせるかによって決定される。例えば、LAS₄とCSとからなる酸化物セラミックスの場合、750℃で1時間、900℃で1時間、さらに1100℃で1時間それぞれ保持することにより得られる。冷却に際しては、空冷などを行わない限り、通常の炉冷速度の範囲で構わないが、800～1100℃で一旦保持するのがより好ましい。これは、冷却時のマイクロクラックの発生や焼成歪みを除去するためである。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

(実施例1～4)炭酸リチウム(試薬1級)、無水珪酸(同前)、炭酸カルシウム(同前)、アルミナ(住友アルミニウム精錬A-HPS30)を用い、酸化物に換算して表1に示す組成となるように調合し、原料作製し、これを白金坩堝に入れて1450～1600℃の範囲内で1時間溶融した。次いで溶融液を水中に入れて急冷し、乾燥後、ポットミルで200メッシュ以下の粒度に粉砕した。得られた粉末は、粉末X線回折装置(リント:リガク(株))より、非晶質であることが確認された。この非晶質粉末に結合剤として5重量%のパラフィンを加え、型に入れ1トン/cm²で成形した。得られた成形体を室温から800℃まで5℃/minで加熱し、1時間保持後、1000℃まで3℃/minで加熱し1時間保持し、1150℃まで3℃/minで加熱し

1時間保持し、その後室温まで炉冷し直径50mm、板厚4mmの酸化物セラミックスを得た。得られた酸化物セラミックスの結晶の種類も併せて表1に示す。

【0052】この酸化物セラミックスから、以下のそれぞれの試験に適合するような形状の試験片を加工し、それぞれの評価試験を実施した。

【0053】イ)耐熱衝撃性:JIS R1601に準拠した曲げ試験片を所定温度に30分間加熱し、これを水を含む水中に投入し急冷した。試験片を乾燥後、その三点曲げ強度を測定し、強度の低下が認められる限界の急冷温度差を耐熱衝撃性として定義した。なお、加熱温度間隔は50℃とした。

【0054】ロ)熱伝導率:直径10mm、板厚1mmの試験片についてレーザーフラッシュ法(リガク社熱伝導測定装置)により、室温での熱伝導率を求めた。

【0055】ハ)熱膨脹係数:示差型熱膨脹計(TAS100:リガク(株))を用いて、室温から800℃までの熱膨脹係数を求めた。試験片形状は、3×4×15mmとし、測定精度上、測定治具は全て石英を使用した。

【0056】ニ)緻密性:吸水率を求めることで緻密性を評価した。吸水率の定義は、吸水率=(含水重量-乾燥重量)/乾燥重量×100(%)とした。試験片寸法は、4×3×40mmとし、含水重量は100℃の蒸留水中で3時間煮沸し、10日間放置した後、表面水を拭き払い測定した。乾燥重量は、120℃の乾燥器中、恒量に達するまで放置して求めた。

【0057】ホ)加工性:直径50mm、板厚4mmの試験片を水中に浸漬し、直径15mmの超硬ドリルを用い穴あけを実施し、貫通するまでの時間よりその良否を評価した。

【0058】ヘ)耐食性:NaClを充填した匣鉢の中に15×15×3mmの試験片を入れ、匣鉢ごと電気炉に入れ、1000℃で7日間処理し、電子顕微鏡(SEM)による表面観察を行い、耐食性を評価した。

【0059】(実施例5～6)天然鉱物である葉長石(Li₂O₂:4.2重量%、Al₂O₃:16.6重量%、SiO₂:76.8重量%、その他:2.4重量%)、灰長石(CaO:20.1重量%、Al₂O₃:36.1重量%、SiO₂:43.0重量%、その他:0.8重量%)、珪灰石(CaO:51.0重量%、SiO₂:44.6重量%、その他:4.4重量%)を出発原料とし、表1に示す組成の割合としたこと以外は、実施例1～4を繰り返した。

【0060】(実施例7～8)実施例1～4で得られた非晶質粉末と、実施例5～6の天然鉱物原料との混合物を出発材料とし、表1に示す組成の割合になるようにして、水を媒体にしたボールミルにて平均粒度2.5μmに湿式粉砕した。このスラリーに結合剤として2重量%のポリビニルアルコールを加え、スプレードライヤーに

て造粒した後、型に入れ1トン/cm²で成形した。このこと以外は、実施例1～4を繰り返した。

【0061】以上の試験結果を、表2の基準により不可：×、△：可、○：優として判定した。表1に試験結果を併せ示すが、表から明らかなように本発明のセラミックスは、何れもイ)～へ)の要件を満たす優れた特性を有している。

【0062】(比較例1～3)表1の配合について実施例1～4と同様の試験を実施した。これらのものは、イ)～へ)の何れかに問題を有するものであった。

【0063】(比較例4～9)アルミナ(A-476：96%京セラ)、ジルコニア(Z-201N：京セラ)、窒化珪素(SN-220：京セラ)、炭化珪素(日本セラテック)、マコール(石原薬品)並びにコーディエライト(C-600：京セラ)を用いて、実施例と同様の評価試験を実施した。表1に示すように、これらのセラミックスは何れかに問題を有するものであり、単一素材で○～△のみの評価のものはなかった。

【0064】

【表1】

表 1 作製条件および評価結果

	酸化物換算配合 (重量%)				セラミックスの 結晶相	熱 衝 撃	熱 伝 導 率	熱 膨 脹 係 数	緻 密 性	加 工 性	耐 食 性
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO							
実施例1	6.8	29.1	59.4	4.7	LAS ₄ , CS	○	○	○	○	○	○
2	3.8	16.2	56.0	24.0	LAS ₄ , CS	○	○	○	○	○	○
3	1.9	8.1	53.9	36.1	LAS ₄ , CS	△	○	△	○	○	△
4	0.4	1.6	52.2	45.8	LAS ₄ , CS, C ₂ S	△	○	△	○	○	△
5	3.0	14.3	55.6	27.1	LAS ₄ , CS, CAS ₂	○	○	○	○	○	○
6	1.7	8.0	51.0	41.3	LAS ₄ , CS, CAS ₂ , C ₂ AS	△	○	△	○	○	△
7	8.9	32.6	45.6	12.9	LAS ₂ , LAS ₄ , CS	○	○	○	○	○	△
8	2.5	16.5	55.9	25.1	LAS ₄ , CS, CAS ₂	△	○	△	○	○	△
比較例1	0.0	0.0	50.0	50.0	CS, C ₂ S	×	○	△	×	○	×
2	7.5	32.3	60.2	0.0	LAS ₄	○	○	○	×	△	×
3	0.0	42.2	39.4	18.4	CAS ₂	△	○	△	×	△	×
4	アルミナ					×	×	△	○	×	○
5	ジルコニア					×	○	×	○	×	○
6	窒化珪素					○	×	○	○	×	△
7	炭化珪素					△	×	△	○	×	○
8	マコール					×	○	×	○	○	×
9	コーディエライト					○	○	○	×	○	×

【0065】

【表2】

表 2 評価基準

評 価 項 目	評 価		
	×	△	○
イ) 耐熱衝撃性：℃	300未満	300～500	500超
ロ) 熱伝導率：cal/cm/sec/℃	0.01超	0.005～0.01	0.005未満
ハ) 熱膨脹係数：×10 ⁻⁶ /℃	8 超	4～8	4 未満
ニ) 緻密性：(吸水率) %	5 超	1～5	0
ホ) 加工性：sec	60 超	30～59	30未満
ヘ) 耐食性：鏡下観察	腐食	変化	不変

【0066】次に、本発明の酸化物セラミックスの各種用途への試験例を示す。

(試験例1～13)

(試験例1) 実施例3の組成および方法において、外径200mm、内径190mm、長さ400mmの円筒状セラミックスを作製した。このものをクライオスタット

中に設置した後、液体Heを投入し、5時間後クライオスタートより取り出した。この円筒状セラミックスをカラーチェックし、き裂の有無を確認したところ、き裂は全く認められず、実施例3のものは、超電導装置部品など低温部品として好適であることが確認された。

【0067】(試験例2)比較例1のアルミナを使用した以外は、試験例1と全く同様の試験を行った。円筒状アルミナセラミックスは、複数の破片に破壊しており、低温部品としては使用できなかった。

【0068】(試験例3)家電製品加熱機器として、市販の電磁調理器のトッププレート材に実施例1の組成のものを適用した。300×300×3mmの試験片を電磁調理器にはめ込み、この上にシリコンオイルを満たした鍋をのせ、最大出力で加熱を行った。この際、シリコンオイルの温度は約3分で200℃まで上昇した。このような昇温(加熱)ー降温(冷却)を1サイクルとし、都合20サイクルの試験を行ったがこのものは、破壊することなく使用に問題はなかった。

【0069】(試験例4)比較例1および6に用いたアルミナおよびコーディエライトをそれぞれ用いたこと以外は、試験例3を繰り返した。アルミナは1回目の加熱途中で二つに破壊した。一方コーディエライトは、20サイクルの試験に耐えたが、剥離はねたシリコンオイルが含浸し、加熱中に黒く焦げた状態となり、その後ふき取ることが出来なかった。以上のことより、アルミナ、コーディエライトは本用途には不適当と判断された。

【0070】(試験例5)実施例1の組成および方法において、外径10mm、内径5+0.01mmのメス型、外径5-0.01mmのオス型を作製し、型枠の中にレンズ原料を封入し、550℃まで加熱し、同時に一軸の加圧力を加えレンズを作製した。以上の処理を50回繰り返す、レンズの精度、型の破損・摩耗などを評価した。レンズの寸法精度は、目標値5+0.01mmに対し、5+0.015mmであり極めて高精度であった。また、加熱サイクルによる型の破損は全く認められず、摩耗も問題にならないものであった。

【0071】(試験例6)型材として、比較例2および5のジルコニアおよびマコールをそれぞれ用いたこと以外は、試験例5を繰り返した。ジルコニアは使用中23回目において、二つに破壊した。また、製品精度もジルコニアの熱膨張係数が大きいことに起因して試験例5に比し劣るものであり、5+0.060mmであった。一方、マコールは破壊はしなかったが、摩耗が著しくまた熱膨張係数が大きいことより、製品精度はジルコニアを用いた場合よりも、さらに劣るものであり精密型材には不適当と判断された。

【0072】(試験例7)ゴミ焼却炉中、塩素濃度が最も高く、したがって劣化が最も著しい部分の内張り炉材として実施例1のものをはめ込み、半年間の実装試験を行った。はめ込んだ試験片の大きさは、15×25×5

cmであり、炉内温度は推定800~1000℃と思われる。半年間の評価期間中、破損することなく使用に供され問題はなかった。半年後、このものを取り外し、状況を確認したところ、表面はスケール層で覆われていた。このスケール層を除去したところ、外観上、炉材の腐食は全く認められず、またき裂の存在も認められなかった。

【0073】(試験例8)炉材として、粘土質キャスト耐火物と比較例1および5と同様のアルミナおよびコーディエライトをそれぞれ用いたこと以外は、試験例7を繰り返した。粘土質キャスト耐火物は、表面層から内部に向かい2cmまで著しく劣化しており、僅かな力で崩壊するような状態であった。アルミナは、1回の火入れで破壊し、はめ込んだ部位より脱落しかかっていた。また、コーディエライトにはき裂は認められなかったが、状況は粘土質キャスト耐火物と同様であり、以上のことより、アルミナやコーディエライトは炉材としては不適当と判断された。

【0074】(試験例9)エアコンの風量センサーに実施例2のものを適用した。外径15mm、内径8mm、長さ10mmのステムを作製し、この一方の端面をメタライズした後、低融点ガラスを用いて450℃で直径10mm、板厚0.5mmシリコンチップを接着した。この過程で、シリコンとステム材は強固に接着しており、剥離は認められなかった。このものをセンサーとして-30~50℃で100サイクルの実装試験したところ、風量(圧力)の制御、温度の制御ともに良好であり、センサー感度に全く問題はなかった。試験後の顕微鏡観察では、剥離などは全く認められず実施例2のものは、本用途に好適であると判断された。

【0075】(試験例10)ステム材として比較例1と同様のアルミナを使用したこと以外は、試験例9を繰り返した。このものは、試験中に圧力制御が正常に働かなくなり、誤動作が生じた。その段階で取り外し、観察したところ、シリコンとアルミナステムの間に剥離が認められた。また、あるものは試験前の段階で既に異常を来しており、接着後の冷却過程で既に剥離が生じていたことを伺わせるものであった。以上の結果は、シリコンの熱膨張係数 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に対しアルミナが $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と2倍以上の値を有しているため、試験中の熱及び圧力サイクル、接着後の冷却過程で熱応力により剥離が生じた結果と判断される。以上より、アルミナは本用途には不適当と判断された。

【0076】(試験例11)ハードディスク材としてアモルファスカーボンを用い、そのスペーサー材として実施例2のものを試験した。形状は、外径24mm、内径20mm、板厚2mmである。両端面はラップ盤による鏡面仕上げであり、面粗さは $R_{\text{max}}=0.1\mu\text{m}$ 、 $R_a=0.02\mu\text{m}$ 、平坦度は $1\mu\text{m}$ とした。このものをハードディスク装置に装着し、-50~100℃の範囲

で性能試験を実施した。このものは、フライングハイトなど良好な特性を示し、広温度範囲で使用に問題の無いことが確認された。

【0077】(試験例12) スペーサー材として比較例1および5のアルミナおよびマコールをそれぞれ使用したこと以外は、試験例11を繰り返した。これらのものは、温度変化に対する膨脹・収縮が著しく、読み取り誤差が生じるなどアモルファスカーボンの良好な特性を引き出すことが出来ず、本用途には不適と判断された。

【0078】(試験例13) 実施例4のものを、半導体用検査装置ウェーハブローバーの断熱材に使用した。試験片寸法・形状は、直径205mm、板厚15mmで多数の小孔を有するものである。-40～130℃の温度範囲で半導体ウェーハの電気特性を検査した。このものは加熱源の温度を良好に断熱し、本用途に好適であることが判明した。

【0079】(試験例14) 比較例3および4の窒化珪素および窒化珪素をそれぞれ使用したこと以外は、試験例13を繰り返した。これらのものは加熱源の断熱特性に劣り、ウェーハ電気特性を検査する上では不適と判断された。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱衝撃性、低熱伝導性、低熱膨脹性等に優れる酸化物セラミックスが、安価に提供される。また本発明は、二義的な特性として、耐食性、耐熱性等の従来のセラミックスが有する特長のほかにも、良好な加工性、緻密性等などを併せ持つ酸化物セラミックスが提供される。したがって本発明の酸化物セラミックスは、幅広い用途に利用可能であり、とくに、断熱性に優れかつ耐熱衝撃性に優れるという相反する特徴を有する従来には見られない優れたものである。

【手続補正書】

【提出日】平成8年12月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】3. 耐熱衝撃性と低熱伝導性と低熱膨脹性を要求される

(e) エキシマレーザー発振装置、レーザー加工装置などの各種レーザー装置の光透過体、各種光学機器製品の光学素子などの製造に用いられる精密型材；

フロントページの続き

(72)発明者 酒巻 誠

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小野田株式会社中央研究所内

(72)発明者 三崎 紀彦

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 秩父小野田株式会社中央研究所内